

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 74.781

N° 1.497.609

Classification internationale : C 23 f // B 64 g

Enduit de régulation du rayonnement pour surface thermoémissive.

Société dite : NORTH AMERICAN AVIATION, INC. résidant aux États-Unis d'Amérique

Demandé le 31 août 1966, à 15^h 6^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 4 septembre 1967.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 41 du 13 octobre 1967.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 10 septembre 1965, sous le n° 486.521, aux noms de MM. James R. CROSBY, Kermit R. KREDER et Edgar R. MILLER.)

La présente invention se rapporte à un enduit pour surface thermoémissive. Elle concerne plus particulièrement un enduit de régulation du rayonnement ayant un fort pouvoir d'émission thermique et un faible pouvoir d'absorption solaire, ainsi que son procédé de préparation.

Les véhicules spatiaux utilisant des systèmes moteurs auxiliaires sont destinés à des missions de longue durée pendant lesquelles l'énergie thermique d'une source de chaleur, par exemple un réacteur nucléaire, est convertie en énergie électrique. Comme dans un tel système une partie sensible de l'énergie thermique produite n'est pas transformée, elle doit être dissipée par rayonnement pour maintenir la température de fonctionnement de l'appareil dans des limites de sécurité. On utilise d'ordinaire un radiateur-condenseur pour dissiper cet excès d'énergie thermique. Le rendement dans l'espace des radiateurs des systèmes moteurs dépend de la stabilité des surfaces de régulation de la température. On a besoin d'enduits spéciaux pour donner au rayonnement l'efficacité maximum pour réfléchir l'énergie solaire et aussi pour émettre l'énergie créée intérieurement en excès, plus la partie de l'énergie solaire qui est absorbée. Les qualités spéciales exigées d'un système moteur auxiliaire fonctionnant dans l'espace, telles que poids minimum, fonctionnement sans aucune surveillance à haute température, vide extérieur, etc., créent des difficultés sans pareille à la conception d'enduits de régulation du rayonnement satisfaisants.

Typiquement, pour un système auxiliaire nucléaire, les conditions exigées pour un enduit rayonnant dans l'espace sont : durée d'un an sous un vide de 10^{-11} torr, à une température allant jusqu'à 345 °C, sous une irradiation nucléaire de 10^{18} neutrons rapides/cm² 10⁹ R, rayonnement ultra-violet pendant un an, échauffement aérodynamique de la température ambiante à 370 °C en 140 secondes, et capacité de résister

aux contraintes mécaniques de vibrations et de choc au lancement. L'enduit doit également ne pas réagir avec la matière de support.

On désire en outre obtenir un enduit de régulation du rayonnement qui, outre qu'il satisfasse aux sévères exigences ci-dessus, ait un rendement thermique maximum. Fondamentalement, le plus grand apport de chaleur au système dans l'espace est le rayonnement solaire. Un faible pouvoir d'absorption de ce rayonnement est donc hautement désirable. De même, comme il est nécessaire de rejeter l'excès de chaleur interne aussi bien que l'énergie solaire absorbée, il faut un fort pouvoir d'émission thermique. L'efficacité thermique dépend donc d'une valeur faible du rapport α_s/ϵ , où α_s est le pouvoir d'absorption solaire et ϵ le pouvoir d'émission thermique. A température élevée, une modification du pouvoir d'émission thermique aura sur l'efficacité thermique une plus grande influence qu'une modification du pouvoir d'absorption solaire.

Bien que l'on connaisse un grand nombre d'enduits protecteurs pour un grand nombre d'applications, aucun de ceux connus et envisagés n'a été capable de satisfaire aux sévères exigences précitées, imposées par le séjour dans l'espace, ainsi qu'aux exigences plus usuelles pour les enduits protecteurs, telles que stabilité, adhérence, résistance à l'écaillage, etc. Le présent système d'enduction est original parce qu'il satisfait, et au-delà, aux exigences limites établies pour un enduit spatial.

C'est donc le but de la présente invention que de fournir un enduit de régulation du rayonnement efficace pour surface de régulation thermique fonctionnant dans l'espace, ayant un fort pouvoir d'émission thermique et un faible pouvoir d'absorption solaire, et dont les composants sont stables à des températures d'au moins 315 °C.

Un autre but est de fournir un procédé pour

enduire des surfaces thermoémissives d'un tel enduit.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description qui va suivre, donnant à titre explicatif, mais nullement limitatif un mode de mise en œuvre du procédé selon la présente invention.

Conformément à l'invention, on forme un enduit composite double consistant essentiellement en un spinelle, lié par du phosphate d'aluminium, d'oxydes de chrome, de nickel et de cobalt constituant une première couche adhérente qui recouvre la surface thermoémissive; cette couche de spinelle étant recouverte d'une couche adhérente d'oxyde d'étain liée par du phosphate d'aluminium. Dans la mise en application de la présente invention, on recouvre d'abord la surface thermoémissive d'un mélange consistant essentiellement en phosphate d'aluminium, oxydes de chrome, de nickel et de cobalt, avec éventuellement de la silice. On chauffe alors ce mélange pour former une mince pellicule; cette couche est ensuite enduite d'un mélange consistant essentiellement en oxyde d'étain et phosphate d'aluminium, que l'on chauffe ensuite pour former une pellicule mince adhérent à l'enduit sous-jacent, ce qui donne un enduit de régulation du rayonnement composite ayant un fort pouvoir d'émission thermique et un faible pouvoir d'absorption solaire.

On préfère particulièrement, et dans certains cas on peut considérer que cela est essentiel lorsqu'on désire obtenir un enduit composite ayant un α , inférieur à 0,40 et un ϵ supérieur à 0,85 tout en ayant une adhérence et une résistance à l'écaillage satisfaisantes, que l'épaisseur de cet enduit soit de 0,025 à 0,13 mm, de préférence d'environ 0,08 mm.

Dans un procédé préféré de mise en œuvre de l'invention, les oxydes de chrome, de nickel et de cobalt sont combinés dans les rapports moléculaires respectifs de 0,75 - 1,00 - 0,25. On appelle ce mélange des trois oxydes un spinelle. On le mélange ensuite à de la silice, du phosphate d'aluminium et de l'eau distillée et l'on en forme une suspension. On l'applique convenablement en pellicule mince d'environ 0,025 à 0,050 mm après traitement thermique ou cuisson par les techniques classiques de pulvérisation, puis on la cuit à environ 315 °C. La couche de spinelle obtenue, qui est verte, a un grand pouvoir d'émission thermique et est chimiquement et thermiquement stable au-delà de la gamme de la température ambiante à 315 °C à laquelle on s'attend à ce qu'elle soit exposée. Le mélange recouvrant cette couche consiste en une suspension d'oxyde d'étain, de phosphate d'aluminium et d'eau distillée. On l'applique également en une pellicule mince ayant environ 0,025 à 0,050 mm d'épaisseur après cuisson en la pulvérisant sur la pellicule de spinelle traitée.

On la cuit alors à 315 °C. Elle est blanche et est très réfléchissante dans la gamme de 0,2 à 2 microns, et contribue au pouvoir d'émission aux longueurs d'ondes plus grandes.

On considère que l'enduit composite régulateur de rayonnement selon la présente invention peut être appliqué sur toute surface émettant de la chaleur. On utilise généralement comme support un métal tel que le cuivre, l'aluminium ou un alliage. On peut appliquer d'abord sur le métal de support une mince pellicule de verre à haute température lorsque cela est nécessaire pour protéger le métal pendant l'application de l'enduit ou pour éviter son oxydation en service.

Lorsqu'on applique cet enduit composite, il peut être nécessaire d'apporter de légères modifications d'exécution ou autres pour lui conserver l'égalité de dilatation thermique et l'adhérence convenables avec l'enduit sous-jacent. Dans certains cas, il peut être désirable ou nécessaire que l'enduction soit discontinuée pour éviter un écaillage pendant les variations de température. On peut alors utiliser des secteurs ayant jusqu'à 30 centimètres dans leur plus grande dimension, la largeur des intervalles créant les discontinuités étant d'environ 0,8 mm. Généralement on nettoie d'abord le support de base par des procédés classiques dépendant du métal. On a appliqué l'enduit composite de manière satisfaisante sur des supports de cuivre, acier cuivré, acier, aluminium, titane, béryllium, Nichrome et Inconel, avec et sans couche intermédiaire de verre.

L'exemple suivant illustre, mais ne limite pas la mise en œuvre de l'invention.

Exemple. — On a combiné des poudres de Cr_2O_3 , NiO et Co_2O_3 dans les rapports moléculaires respectifs de 0,75 - 1,00 - 0,25. Puis on a chauffé le mélange à l'air à 1 150 °C (± 55 °C) pendant un minimum de deux heures pour former un spinelle de chrome - nickel - cobalt. On a alors refroidi ce mélange fritté à la température ambiante en on l'a broyé en particules fines.

On a utilisé la composition suivante pour la première couche :

<i>Matière</i>	<i>Parties en poids</i>
Spinelle Cr—Ni—Co	65
Silice pureté 99 % passant au tamis à mailles de 0,074	40
Phosphate d'aluminium	87
Eau distillée	42

On a broyé ce mélange et l'on a passé la suspension obtenue au tamis à mailles de 0,044 mm. Pour la commodité de la pulvérisation, on a maintenu le poids spécifique de la suspension entre 1,81 et 1,86.

On a d'abord nettoyé au solvant, puis rendu rugueux mécaniquement par sablage des supports d'aluminium et de cuivre. Après nouveau net-

toyage et application d'un cache approprié, on a enduit le métal de support en y pulvérisant une couche ayant l'épaisseur désirée de la suspension ci-dessus, en utilisant de l'azote en bouteille comme véhicule de pulvérisation, de manière à appliquer uniformément un recouvrement humide. On a pulvérisé assez de matière pour que l'épaisseur de la pellicule de recouvrement soit de 0,025 à 0,05 mm après cuisson. Après la pulvérisation, la partie enduite a été séchée à l'air puis cuite à une température de $315 \pm 15^\circ\text{C}$.

L'enduit final avait la composition suivante :

<i>Matières</i>	<i>Parties en poids</i>
Oxyde d'étain SnO_2	120
Phosphate d'aluminium	87
Eau distillée	92

Ces matières ont été mélangées et broyées aux boulets. La suspension obtenue a été passée au tamis à mailles de 0,044 mm. Elle avait un poids spécifique de 1,70 à 1,75. Une mince couche d'apprêt de cette suspension a été pulvérisée uniformément sur la couche de spinelle traitée. On l'a séchée à l'air puis cuite à 315°C . Ensuite on a appliqué une mince couche finale d'oxyde d'étain de manière semblable à la couche d'apprêt et on l'a séchée et cuite de même. En variante, on a omis la couche d'apprêt et l'on a appliqué une seule couche finale d'oxyde d'étain ayant l'épaisseur désirée. L'épaisseur totale des couches d'apprêt et finale a été maintenue entre 0,008 et 0,025 mm. L'enduit composite double avait une épaisseur d'environ 0,08 mm.

On a déterminé la durée de stabilité de cet enduit composite en le maintenant à une température de 315°C pendant 5 900 heures sous 10^{-5} torr. On a constaté que le pouvoir d'émission hémisphérique totale avait augmenté de 0,91 à 0,93 pendant cette période.

Dans un essai d'échauffement aérodynamique, on a appliqué l'enduit sur des plaques d'aluminium et de cuivre de 61×91 cm. L'échauffement de la plaque de cuivre l'a faite passer de la température ambiante à environ 357°C en 141 secondes. Celui de la plaque d'aluminium a été de la température ambiante à environ 407°C en 141 secondes. On a soumis chaque plaque à dix cycles avec ces taux d'échauffement. Aucune dégradation de l'enduit ne s'est produite pendant aucun essai.

Dans l'étude de l'irradiation nucléaire, on a irradié quatre échantillons sous un flux de 3×10^{18} neutrons/cm². L'exposition maximum au rayonnement gamma a été de $1,9 \times 10^{10}$ R. Durant ces essais d'irradiation, les échantillons ont été maintenus à 315°C sous 10^{-5} torr pendant 288 heures. La variation du pouvoir total d'émission hémisphérique de trois des échantillons a été d'environ 1 pour cent. Le quatrième a présenté une variation de 2 pour cent. Les résultats

ci-dessus indiquent clairement que l'enduit est bien stable dans l'ambiance d'irradiation nucléaire utilisée.

Dans d'autres essais, on a soumis l'enduit à l'irradiation aux électrons et à l'irradiation à l'ultra-violet. L'échantillon enduit a été maintenu à 315°C et a reçu une dose intégrée d'énergie d'électrons de 3×10^{18} , 1,25 mev. La variation du pouvoir total d'émission hémisphérique de l'enduit constatée pendant ces essais a été comprise dans les 2 pour cent d'imprécision de l'appareil de mesure. Dans les essais d'irradiation à l'ultra-violet, un échantillon irradié pendant une durée équivalente à une exposition solaire de 1 000 heures à une température de 62°C a présenté une variation de α_s de 0,03. À 315°C , dans les mêmes conditions, la variation de α_s a été de 0,06. Les résultats précédents montrent qu'il se produit une légère dégradation du pouvoir d'absorption solaire, notamment à température élevée. Dans un essai de 3 000 heures à 315°C , on a obtenu une augmentation de 30 pour cent de ce pouvoir d'absorption solaire.

Le pouvoir total d'émission hémisphérique de l'enduit composite a varié de 0,89 à 0,92 à 315°C . Suivant l'épaisseur de la couche, le pouvoir d'absorption solaire a varié de 0,30 à 0,35, les enduits d'oxyde d'étain les plus épais donnant un pouvoir d'absorption plus faible. Cependant, des considérations d'adhérence limitent l'épaisseur de l'enduit.

Lorsqu'on a utilisé un support de cuivre avec une sous-couche de verre, le poids total des enduits a été de 30 à 32 g/cm², qui est inférieur à la limite de poids maximum acceptable de 35 g/cm².

Le rendement de transmission de chaleur de l'enduit est déterminé par son pouvoir d'émission thermique et son pouvoir d'absorption solaire. On détermine le pouvoir total d'émission hémisphérique en mesurant la puissance nécessaire pour maintenir un échantillon à une température constante. Cet échantillon est enfermé dans une cellule non réfléchissante dans laquelle on a fait le vide et dont les parois sont refroidies par de l'azote liquide. On fournit une énergie électrique constante à cet échantillon, qui atteint bientôt une température d'équilibre sur une partie de sa surface. À l'équilibre, la puissance fournie au volume de l'échantillon limité par cette surface est égale à son rayonnement. On peut ainsi calculer facilement le pouvoir total d'émission hémisphérique.

On détermine le pouvoir d'absorption solaire en mesurant les pouvoirs de réflexion de l'ultra-violet, des rayons visibles et du proche infrarouge au moyen d'un spectrophotomètre équipé d'une sphère d'intégration. On fait toutes les mesures par comparaison avec un étalon d'oxyde de magnésium fraîchement préparé et qui est un étalon courant dans la gamme des ondes

courtes.

L'enduit composite selon la présente invention représente un progrès important aux enduits régulateurs du rayonnement. C'est ainsi qu'en le comparant à de nombreuses autres matières on a constaté par exemple que l'utilisation du liant de phosphate d'aluminium au lieu d'un liant au silicate de potassium donnait un pouvoir d'émission thermique à 315 °C notablement plus élevé d'environ 5 pour cent. Le pouvoir d'absorption solaire d'enduits utilisant ce liant au phosphate d'aluminium était couramment de 10 à 20 pour cent plus élevé que celui d'enduits à liant de silicate de potassium. De même, le pigment blanc qui est stable et présente le plus grand pouvoir d'émission thermique à 315 °C est l'oxyde d'étain.

Il sera naturellement évident pour les spécialistes que l'on peut apporter des variantes aux compositions, aux procédés d'enduction, etc. Mais on comprendra aussi que pour améliorer les caractéristiques d'émission thermique et diminuer les caractéristiques d'absorption solaire, il faut veiller soigneusement à la qualité des matières utilisées et éviter toute contamination pendant la mise en application.

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite ci-dessus qu'à titre explicatif, mais nullement limitatif, et que l'on pourra y apporter toutes variantes sans sortir de son cadre.

RÉSUMÉ

A. Procédé d'enduction d'une surface thermoémissive par un enduit régulateur du rayonnement composite ayant un grand pouvoir d'émission thermique et un faible pouvoir d'absorption solaire, caractérisé par les points suivants, pris séparément ou en combinaisons :

1° On recouvre la surface d'une première couche d'un mélange qui consiste essentiellement en phosphate d'aluminium, oxyde de chrome,

oxyde de nickel et oxyde de cobalt; on chauffe cette couche pour former une première pellicule cuite; on recouvre cette pellicule d'une seconde couche d'un mélange qui consiste essentiellement en oxyde d'étain et phosphate d'aluminium; et l'on chauffe cette seconde couche pour former une seconde pellicule cuite qui adhère à la première sous-jacente;

2° On pulvérise sur la surface une suspension aqueuse du premier mélange que l'on traite par la chaleur; et on pulvérise sur cette première pellicule une seconde suspension aqueuse du second mélange avant de la chauffer;

3° La première suspension aqueuse comprend, en parties en poids, 65 de spinelle de chrome-nickel - cobalt, 40 de silice, 87 de phosphate d'aluminium et 42 d'eau et la seconde suspension comprend, en parties en poids, 120 d'oxyde d'étain, 87 de phosphate d'aluminium et 92 d'eau distillée;

4° Le spinelle consiste en oxyde de chrome, oxyde de nickel et oxyde de cobalt dans les rapports moléculaires respectifs de 0,75 - 1.00 - 0,25;

5° L'épaisseur totale des pellicules combinées est de 0,025 à 0,13 mm.

B. Radiateur de chaleur enduit ayant un fort pouvoir d'émission thermique et un faible pouvoir d'absorption solaire, caractérisé par les points suivants pris ensemble ou séparément :

1° Il comprend une surface thermoémissive enduite successivement des deux couches suivant A;

2° L'épaisseur de la pellicule d'oxyde d'étain est inférieure à 0,025 mm.

Société dite :

NORTH AMERICAN AVIATION, INC.

Par procuration :

SIMONNOT & RINUY

